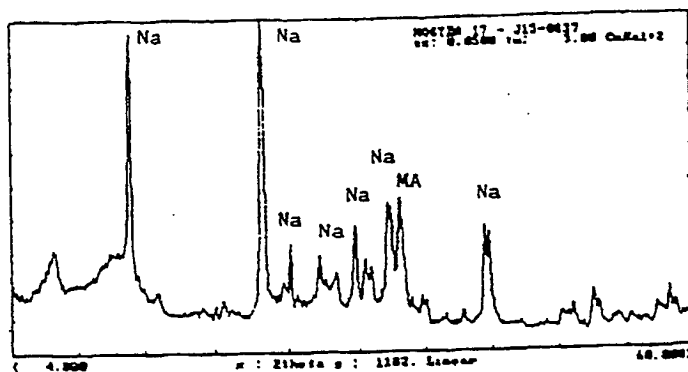


Publicada
Con informe de búsqueda internacional.

(54) **Título:** UN PROCEDIMIENTO PARA SINTETIZAR UNA ZEOLITA A PARTIR DE RESIDUOS DE COMBUSTION



Process for synthesizing zeolites from combustion residues (flying ashes) which contain aluminosilicated phases and a grain size between 0.1 and 100 μm , comprising subjecting said residues to a hydrothermal treatment of alkaline activation in a reactor by using aqueous solutions of NaOH, KOH or mixtures thereof and thereafter irradiating the reaction mixture contained in the reactor with microwaves. The reaction takes place at a temperature comprised between 100 and 300 $^{\circ}\text{C}$, a pressure corresponding to the pressure of the vapor generated and during a period of time comprised between 1 and 120 minutes until the final material containing the zeolite is obtained.

(57) Resumen

Un procedimiento para sintetizar zeolitas a partir de residuos de combustión (cenizas volantes) que contienen fases aluminosilicadas y una granulometría entre 0.1 – 100 µm, que comprende someter dichos residuos a un tratamiento hidrotermal de activación alcalina en un reactor utilizando disoluciones acuosas de NaOH, KOH o mezclas de las mismas y, posteriormente, irradiar la mezcla de reacción contenida en el reactor con microondas. La reacción tiene lugar a una temperatura entre 100 y 300 °C, una presión correspondiente a la presión de vapor generada y un tiempo entre 1 y 120 minutos, hasta la obtención del material final que contiene la zeolita.

UNICAMENTE PARA INFORMACION

Códigos utilizados para identificar a los Estados parte en el PCT en las páginas de portada de los folletos en los cuales se publican las solicitudes internacionales en el marco del PCT.

AL	Albania	ES	España	LS	Lesotho	SI	Eslovenia
AM	Armenia	FI	Finlandia	LT	Lituania	SK	Eslovaquia
AT	Austria	FR	Francia	LU	Luxemburgo	SN	Senegal
AU	Australia	GA	Gabón	LV	Letonia	SZ	Swazilandia
AZ	Azerbaiyán	GB	Reino Unido	MC	Mónaco	TD	Chad
BA	Bosnia y Herzegovina	GE	Georgia	MD	República de Moldova	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagascar	TJ	Tayikistán
BE	Bélgica	GN	Guinea	MK	Ex República Yugoslava de Macedonia	TM	Turkmenistán
BF	Burkina Faso	GR	Grecia	ML	Mali	TR	Turquía
BG	Bulgaria	HU	Hungría	MN	Mongolia	TT	Trinidad y Tabago
BJ	Benin	IE	Irlanda	MR	Mauritania	UA	Ucrania
BR	Brasil	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarús	IS	Islandia	MX	México	US	Estados Unidos de América
CA	Canadá	IT	Italia	NE	Níger	UZ	Uzbekistán
CF	República Centroafricana	JP	Japón	NL	Países Bajos	VN	Viet Nam
CG	Congo	KE	Kenya	NO	Noruega	YU	Yugoslavia
CH	Suiza	KG	Kirguistán	NZ	Nueva Zelandia	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	República Popular Democrática de Corea	PL	Polonia		
CM	Camerún	KR	República de Corea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kazakstán	RO	Rumania		
CU	Cuba	LC	Santa Lucía	RU	Federación de Rusia		
CZ	República Checa	LI	Liechtenstein	SD	Sudán		
DE	Alemania	LK	Sri Lanka	SE	Suecia		
DK	Dinamarca	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estonia						

TÍTULO DE LA INVENCION

**UN PROCEDIMIENTO PARA SINTETIZAR UNA ZEOLITA A PARTIR DE
RESIDUOS DE COMBUSTIÓN**

CAMPO TÉCNICO DE LA INVENCION

5 La aplicación de la presente invención reside en
el reciclaje de un tipo de residuo de combustión generado
por las centrales termoeléctricas, de manera que se
obtiene un producto (zeolitas) con aplicación directa en
tecnologías medio ambientales (depuración de aguas
10 residuales y gases y aplicación agrícola
fundamentalmente). Así pues los sectores en donde puede
tener interés la aplicación de la técnica propuesta son:
1) el sector eléctrico en cuanto a productor de residuos,
que por el método propuesto pueden ser reciclables y por
15 tanto se disminuye el impacto ambiental alrededor de las
instalaciones eléctricas; 2) el sector usuario potencial
de las zeolitas sintetizadas es el sector de tecnología
ambiental, debido a determinadas propiedades químicas y
físicas de las zeolitas obtenidas (intercambiadores
20 iónicos y filtros moleculares) que conllevan una
importante aplicación en la depuración de aguas residuales
y gases.

ESTADO DE LA TÉCNICA ANTERIOR A LA INVENCION.

25 Los residuos de combustión presentan una
granulometría fina (0.1 a 100 micras) y están compuestos
principalmente por fases aluminosilicatadas amorfas
(vidrio) y cristalinas (mullita, cuarzo, feldespatos) y
diversos óxidos (hematites, magnetita, cal) y sales
(principalmente sulfatos).

30 El principal campo de aplicación actual de los
residuos de combustión ha sido tradicionalmente su uso
como materia prima en la fabricación de cemento. Sin
embargo, este sector sólo absorbe una pequeña proporción
de la producción de estos residuos, por lo que se hacen

necesarias otras aplicaciones que permitan reciclar una mayor proporción de residuos.

Las zeolitas son fases aluminosilicatadas combinadas con diversos cationes que pueden encontrarse en la naturaleza o bien ser sintetizadas artificialmente a partir de compuestos puros o del tratamiento de otros materiales.

Las zeolitas tienen un gran campo de aplicación en procesos industriales, medio ambientales, y en agricultura y ganadería.

La síntesis de zeolitas a partir de cenizas volantes se obtuvo a partir de investigaciones realizadas a finales de los años 70 y en la década de los 80. En esta primera etapa se caracterizaron los procesos de activación pero el rendimiento de la síntesis era muy bajo incluso para periodos de activación muy extensos (100 horas), debido a que se utilizaban sistemas abiertos a presión atmosférica. Posteriormente a finales de la década de los 80 y principios de los 90, se obtuvieron rendimientos superiores mediante utilización de reactores a presión, e incrementando las temperaturas de activación. Recientemente, un gran volumen de trabajos científicos ha demostrado las importantes aplicaciones de zeolitas como intercambiadores iónicos para la depuración de aguas residuales, como filtros moleculares para la depuración de gases y líquidos, y como fertilizantes en suelos pobres en amonio.

A pesar del estado avanzado de la técnica, existe una limitación importante para su aplicación industrial. Así, incluso los trabajos científicos recientes y patentes actuales, el tiempo de reacción necesario para obtener un rendimiento considerable es como mínimo de 8 a 24 horas.

DESCRIPCIÓN GENERAL DE LA INVENCION

La presente invención tiene por objeto un procedimiento que permita sintetizar zeolitas a partir de los residuos de combustión provenientes de centrales

térmicas, en un tiempo de reacción sustancialmente menor que el que se precisa en los procedimientos convencionales.

Para ello, la presente invención pone a disposición
5 un procedimiento para sintetizar una zeolita a partir de
residuos de combustión que contienen fases
aluminosilicatadas, en la que los residuos presentan una
granulometría de 0.1 a 100 micras, que comprende las
etapas de preparar una mezcla de reacción mezclando un
10 residuo con una solución alcalina acuosa, introducir la
mezcla de reacción en un reactor en el que se somete a
presión y a una temperatura mayor que temperatura
ambiente, y separar la zeolita del material resultante, en
cuyo procedimiento el residuo se somete a un tratamiento
15 hidrotermal para la activación alcalina de las fases
aluminosilicatadas. Así, de acuerdo con el procedimiento
de la presente invención,

la mezcla de reacción se prepara mezclando los
residuos en una solución alcalina seleccionada entre
20 soluciones de NaOH, KOH y mezclas de los mismos,

la mezcla de reacción que está en el reactor se
irradia con microondas hasta una temperatura entre 100 y
300°C durante un tiempo de reacción entre 1 y 120 minutos,
y a una presión correspondiente a la presión de vapor que
25 se genera, hasta obtener un material final que contiene la
zeolita. La zeolita puede separarse del material final
enfriándose el material final y añadiéndose el material
final enfriado sobre agua para formar una suspensión, y
filtrándose la suspensión para obtener un sólido que
30 contiene la zeolita.

El tiempo de reacción puede ser inferior a 30
minutos, como por ejemplo entre 10 a 30 minutos, y
preferentemente entre 20 y 30 minutos.

La mezcla de reacción puede prepararse mezclando el
35 residuo en la solución acuosa alcalina en una proporción

de 0,5 a 20ml de solución alcalina por cada gramo de residuo, empleándose una solución de NaOH, o una solución de KOH para la preparación de una zeolita potásica mezclando el residuo con una solución de KOH.

- 5 En una realización de la invención, la temperatura de reacción es de 175 a 250°C.

Para eliminar sales solubles, especialmente sulfatos, de los residuos antes de su empleo en el procedimiento de síntesis, los residuos pueden someterse a un
10 pretratamiento que comprende el lavado del residuo con un medio líquido seleccionado entre agua y una solución ligeramente ácida, como por ejemplo una solución acuosa de un ácido. Por otra parte, para extraer óxidos de hierro presentes en el residuo puede someterse a un
15 pretratamiento basado en separación magnética, separación gravimétrica y combinaciones de las mismas.

La síntesis de zeolitas se basa en la activación alcalina de los aluminosilicatos por medio del tratamiento hidrotermal y a presión mediante soluciones acuosas
20 alcalinas de NaOH y KOH a diferentes concentraciones. El proceso se basa en la disolución de estos aluminosilicatos y la posterior precipitación de aluminosilicatos sódicos y potásicos (zeolitas). Variando la temperatura, presión, tiempo de activación, concentración de la solución
25 activante y relación sólido/solución se obtienen una gran variedad de zeolitas (Zeolitas P (NaP1), X, K, merlinoita, phillipsita, analcima, gmelinita, faujasita, entre otras). El estudio realizado ha permitido establecer condiciones
30 óptimas para la síntesis de zeolitas puras con una eficacia del 50 al 75%.

La innovación del método propuesto frente a los ya existentes se basa en la utilización de la energía de las microondas para producir una aceleración considerable del
35 proceso de síntesis, reduciendo los tiempos necesarios de una forma muy considerable respecto a las técnicas

convencionales que no utilizan esta energía, mediante los procesos de síntesis convencionales se obtienen zeolitas a través de procesos para los que son necesarias de 8 a 48 horas, mientras que con el método de la presente invención se obtiene el mismo rendimiento de síntesis en pocos minutos o fracciones de hora. Así, mediante la presente invención se obtienen rendimientos similares a los de los métodos convencionales en periodos inferiores a por ejemplo 30 minutos, normalmente en periodos de 20 a 30 minutos. Además las microondas contribuyen a que la síntesis se realice aprovechando todas las fases presentes en el residuo y se produce la transformación no solo de la fase vítrea sino de las fases cristalinas, con lo que el rendimiento de la síntesis mejora sensiblemente en comparación con el producido por los métodos tradicionales.

La presente invención permite el reciclaje de un residuo producido en los procesos de combustión que por su elevada producción y características físico-químicas presenta graves problemas para su eliminación, ya que pueden producir contaminaciones bien en suelos o en capas freáticas. Además, las zeolitas obtenidas tienen diversas aplicaciones industriales y susceptibles de utilizarse en la purificación de aguas y gases, depuración de aguas residuales procedentes de explotaciones ganaderas, en la recuperación de suelos y la obtención de fertilizantes.

El primer sector interesado es el sector eléctrico que genera el residuo y después los potenciales utilizadores de las zeolitas obtenidas que son empresas de tecnología ambiental o aquellas cuya actividad pueda producir contaminación de suelos, aguas y atmósfera. Empresas dedicadas a la purificación de aguas y gases, y empresas del sector agrícola o ganadero.

Por otra parte, el valor del producto obtenido mediante la síntesis de zeolitas es muy superior al de la

aplicación como materia prima en la fabricación de cementos y hormigones.

Los materiales de partida empleados de acuerdo con la presente invención, son:

- 5 • Cenizas volantes y escorias procedentes de centrales termoeléctricas. Este material puede utilizarse directamente para la síntesis o bien efectuar un pre-tratamiento para la mejora del rendimiento de la síntesis. El pretratamiento puede incluir: a) lavado del
10 residuo mediante agua o soluciones ligeramente ácidas para la eliminación de sales solubles que puedan interferir en la síntesis (sulfatos) y para eliminar elementos potencialmente contaminantes (B, As, Mo, Pb); y b) separaciones magnéticas y/o gravimétricas para
15 extraer los óxidos de hierro, que no intervienen en el proceso de síntesis, y así mejorar el rendimiento de la activación alcalina.
- Soluciones de diferente concentración de NaOH y KOH, y mezclas entre ambas.

20

Para poner en práctica la invención, se requieren básicamente los siguientes medios:

- Medios de irradiación con microondas de una potencia entre 500 y 2000W.
- 25 • Un reactor de alta presión.
- Termopares y controladores de alta presión.

Las condiciones básicas de la síntesis son:

- Temperaturas entre 100 y 300°C
- 30 • Tiempos de reacción variables entre 1 y 120 minutos. Las reacciones típicas necesitan tiempos cortos (inferiores a 30 min.)
- Presión: la presión de vapor que se genera durante la reacción.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LAS FIGURAS

La invención se describirá ahora en base a unos ejemplos con referencia a las figuras anexas en las que:

5 La figura 1 es un espectro de difracción de rayos X obtenido a partir de la ceniza volante de la Central termoeléctrica Teruel (Andorra, Teruel). Se observa la composición original de la ceniza volante: VA, vidrio aluminosilicatado; M (mullita, $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{Si}_2$); C (cuarzo, SiO_2); y MA (magnetita, Fe_3O_4).

10 La figura 2 es un espectro de difracción de rayos X obtenido a partir del producto de síntesis utilizando la ceniza volante de la Central termoeléctrica Teruel. Se puede observar el alto rendimiento de síntesis de zeolita sódica (Na), $1.08\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1.68\text{SiO}_2 \cdot 1.8\text{H}_2\text{O}$. En esta misma
15 figura se puede apreciar la desaparición de las fases originales de la ceniza con la excepción de la magnetita. La síntesis se ha obtenido durante 30 minutos, a 175°C , 5 g de ceniza, 1000W potencia microondas, 100 ml NaOH 5.0M.

20 La figura 3 es un espectro de difracción de rayos X obtenidos a partir del producto de síntesis de la zeolita NaP1 ($\text{Na}_6\text{Al}_6\text{Si}_{10}\text{O}_{32} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$) utilizando la ceniza de la Central termoeléctrica Teruel. Las condiciones utilizadas en este caso fueron: 30 minutos, a 175°C , 5 g de ceniza, 1000W potencia microondas, 50 ml NaOH 1.0 M. Este último
25 producto de síntesis ha dado una capacidad de intercambio iónico $\text{NH}_4^+/\text{Na}^+$ de 40 mg de amonio por 1 g de ceniza.

EJEMPLO 1: Para preparar una zeolita sódica, se colocan 5 g de ceniza del origen y de las características mostradas en la figura 1 en un reactor adecuado para su
30 uso en microondas, añadiendo 100 ml de solución de NaOH 5 M. Una vez cerrado el reactor, que debe ser capaz de aguantar la presión de vapor que se genera durante la reacción, se introduce al horno microondas durante 30 minutos. La potencia del microondas afecta a la reacción
35 en función del tamaño del reactor y la cantidad de muestra

a tratar. Se puede utilizar una potencia de 1000 W, lo cual permite alcanzar la temperatura necesaria para que se produzca la activación. Con esta potencia se alcanzan temperaturas de 100 a 250 ó 300°C, si el reactor es capaz de soportar la presión de vapor generada. En el ejemplo se ha utilizado una temperatura constante de 175°C

Transcurrido el periodo de reacción, se deja enfriar y se saca el producto del reactor, vaciando su contenido sobre agua y filtrando la suspensión resultante, con lo que se obtiene un sólido que contiene zeolitas. En los casos estudiados la determinación del tipo de zeolita obtenida y de su abundancia se realizó por DRX.

En la figura 1 se observa la composición original de la ceniza volante (vidrio aluminosilicatado; mullita, $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$; cuarzo, SiO_2 ; y magnetita, Fe_3O_4).

En la figura 2, se puede observar el alto rendimiento de síntesis de la zeolita sódica, $1.08\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1.68\text{SiO}_2 \cdot 1.8\text{H}_2\text{O}$. En esta misma figura se puede apreciar la desaparición de las fases originales de la ceniza con la excepción de la magnetita. La síntesis se ha obtenido durante 30 minutos, a 175°C, 5 g de ceniza, 1000 W potencia microondas, 100 ml NaOH 5.0 M.

EJEMPLO 2: Una muestra del mismo residuo que el empleado en el ejemplo 1 a la que se somete a un tratamiento en las mismas condiciones que las descritas en el ejemplo 1, a excepción de que se emplea 50ml de NaOH 1,0M en vez de 100ml de NaOH 5,0M. La figura 3 muestra el producto de la síntesis de la zeolita NaP1 ($\text{Na}_6\text{Al}_6\text{Si}_{10}\text{O}_{32} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$) a partir de la misma ceniza. Las condiciones utilizadas en este caso fueron: 30 minutos, a 175°C, 5 g de ceniza, 1000 W potencia microondas, 50 ml NaOH 1.0 M. Este producto de síntesis ha dado una capacidad de intercambio iónico $\text{NH}_4^+/\text{Na}^+$ de 40 mg de amonio retenido por 1 g de ceniza.

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para sintetizar una zeolita a partir de residuos de combustión que contienen fases aluminosilicatadas, en la que los residuos presentan una granulometría de 0.1 a 100 micras, que comprende las etapas de preparar una mezcla de reacción mezclando un residuo y una solución acuosa alcalina seleccionada entre soluciones de NaOH, KOH y mezclas de las mismas, introducir la mezcla de reacción en un reactor en el que se somete a presión y a una temperatura mayor que temperatura ambiente, y separar la zeolita del material resultante, en el que el residuo se somete a un tratamiento hidrotermal para la activación alcalina de las fases aluminosilicatadas,
- 15 caracterizado porque
- la mezcla de reacción que está en el reactor se irradia con microondas hasta una temperatura entre 100 y 300°C durante un tiempo de reacción entre 1 y 120 minutos, y a una presión correspondiente a la presión de vapor que se genera, hasta obtener un material final que contiene la zeolita.
2. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque el tiempo de reacción es inferior a 30 minutos.
3. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque el tiempo de reacción es de 20 a 30 minutos.
4. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque la mezcla de reacción se prepara con

residuo y la solución acuosa alcalina en una proporción de 0.5 a 20ml de solución por cada gramo de residuo.

- 5 5. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 o
4 caracterizado porque se prepara una zeolita mezclando el
residuo con una solución acuosa alcalina de NaOH.
- 10 6. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 o
4, caracterizado porque se prepara una zeolita potásica
disolviendo parcialmente el residuo en una solución acuosa
alcalina de KOH.
- 15 7. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1,
caracterizado porque la temperatura de reacción es de 175
a 250°C.
- 20 8. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1,
caracterizado porque el residuo se somete a un
pretratamiento que comprende al menos una de las etapas de
eliminar sales solubles presentes en el residuo
25 mediante lavado del residuo con un medio líquido
seleccionado entre agua y una solución acuosa de un ácido;
extraer óxidos de hierro presentes en el residuo
mediante una separación seleccionada entre separación
magnética, separación gravimétrica y combinaciones de las
30 mismas.
- 35 9. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1,
caracterizado porque la zeolita se separa del material
final enfriándose el material final y añadiéndose el

material final enfriado sobre agua para formar una suspensión, y filtrándose la suspensión para obtener un sólido que contiene la zeolita.

5

10. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque la irradiación con microondas se realiza con una potencia de entre 500 y 2000W por cada 100ml de mezcla de reacción.

1/1

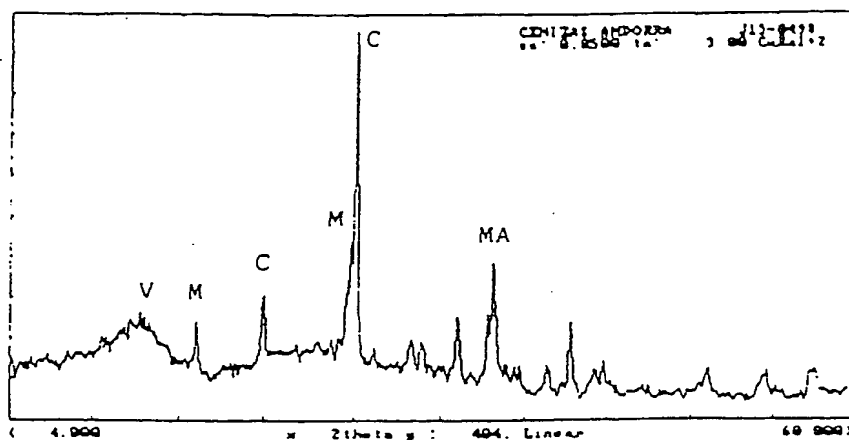


Figura 1

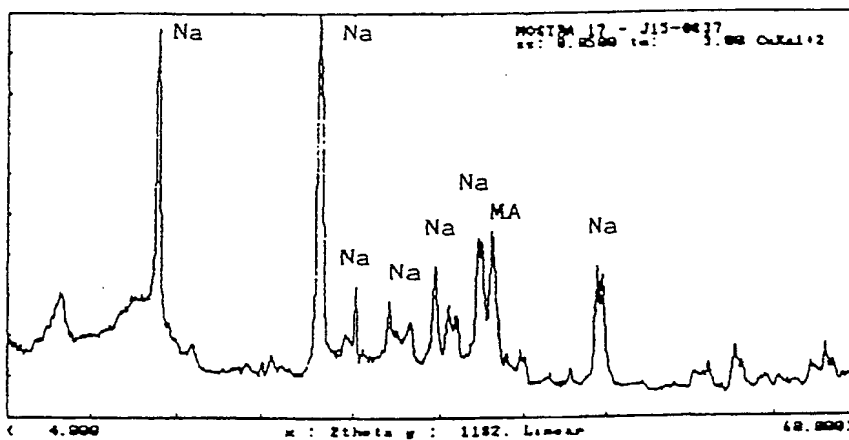


Figura 2

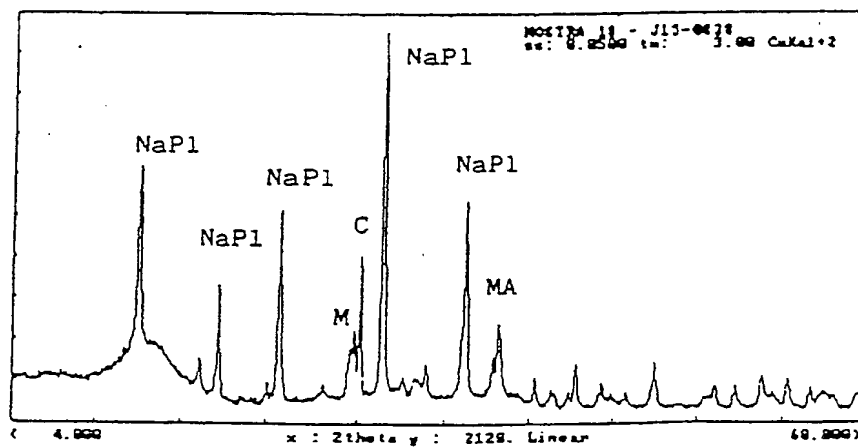


Figura 3

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/ES 99/00040

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER ⁶ :		
IPC6 C01B 39/02		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)		
IPC 6 C01B		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	QUEROL, X y col. "A fast method for recycling fly ash : Microwave-assisted zeolite synthesis". Environ. Sci. Technol. 1997 Vol. 31. Pages 2527-2533	1-7, 9, 10
Y	EP 358827 A (MOBIL OIL CORPORATION) 21 March 1990 (21.03.90) Page 2, line 4- page 3, line 9. Examples 1, 2. Table II	1, 2, 4-6, 9, 10
Y	QUEROL, X. y col. "Synthesis of zeolites by alkaline activation of ferro-aluminous fly ash" Fuel. 1995. Vol. 74. N° 8. Pages 1226-1231 The whole document	1, 2, 4-6, 9, 10
Y	ARAFAT, A. y col. "Microwave preparation of zeolite Y and ZSM-5". Zeolites. 1993. Vol. 13. Pages 162-165 The whole document	1, 2, 4-6, 9, 10
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
<p>* Special categories of cited documents:</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> <p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art</p> <p>"&" document member of the same patent family</p>		
Date of the actual completion of the international search 28 May 1999 (28.05.99)		Date of mailing of the international search report 2 June 1999 (02.06.99)
Name and mailing address of the ISA/ S.P.T.O. Facsimile No.		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/ES 99/00040

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 358827 A	21.03.1990	AU 22189/88 A	22.03.1990
		AU 616202 B	24.10.1991
		CA 1310945 A	01.12.1992
		US 4778666 A	18.10.1988
-----	-----	-----	-----

INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL

Solicitud internacional n°
PCT/ES 99/00040

A. CLASIFICACIÓN DEL OBJETO DE LA SOLICITUD

CIP⁶ C01B 39/02

De acuerdo con la Clasificación Internacional de Patentes (CIP) o según la clasificación nacional y la CIP.

B. SECTORES COMPRENDIDOS POR LA BÚSQUEDA

Documentación mínima consultada (sistema de clasificación, seguido de los símbolos de clasificación)

CIP⁶ C01B

Otra documentación consultada, además de la documentación mínima, en la medida en que tales documentos formen parte de los sectores comprendidos por la búsqueda

Bases de datos electrónicas consultadas durante la búsqueda internacional (nombre de la base de datos y, si es posible, términos de búsqueda utilizados)

C. DOCUMENTOS CONSIDERADOS RELEVANTES

Categoría*	Documentos citados, con indicación, si procede, de las partes relevantes	Relevante para las reivindicaciones n°
X	QUEROL, X y col. "A fast method for recycling fly ash: Microwave-assisted zeolite synthesis". Environ. Sci. Technol. 1997 Vol. 31. Páginas 2527-2533	1-7, 9,10
Y	EP 358827 A (MOBIL OIL CORPORATION) 21.03.1990 Página 2, línea 4 - página 3, lín. 9. Ejemplos 1,2. Tabla II	1,2,4-6,9,10
Y	QUEROL, X y col. "Synthesis of zeolites by alkaline activation of ferro-aluminous fly ash" Fuel. 1995. Vol. 74. N° 8. Páginas 1226-1231 Todo el documento	1,2,4-6,9,10
Y	ARAFAT, A. y col. "Microwave preparation of zeolite Y and ZSM-5". Zeolites. 1993. Vol. 13. Páginas 162-165 Todo el documento	1,2,4-6,9,10

☐ En la continuación del recuadro C se relacionan otros documentos ☒ Los documentos de familia de patentes se indican en el anexo

- | | |
|--|--|
| <p>* Categorías especiales de documentos citados:</p> <p>"A" documento que define el estado general de la técnica no considerado como particularmente relevante.</p> <p>"E" solicitud de patente o patente anterior pero publicada en la fecha de presentación internacional o en fecha posterior.</p> <p>"L" documento que puede plantear dudas sobre una reivindicación de prioridad o que se cita para determinar la fecha de publicación de otra cita o por una razón especial (como la indicada).</p> <p>"O" documento que se refiere a una divulgación oral, a una utilización, a una exposición o a cualquier otro medio.</p> <p>"P" documento publicado antes de la fecha de presentación internacional pero con posterioridad a la fecha de prioridad reivindicada.</p> | <p>"T" documento ulterior publicado con posterioridad a la fecha de presentación internacional o de prioridad que no pertenece al estado de la técnica pertinente pero que se cita por permitir la comprensión del principio o teoría que constituye la base de la invención.</p> <p>"X" documento particularmente relevante; la invención reivindicada no puede considerarse nueva o que implique una actividad inventiva por referencia al documento aisladamente considerado.</p> <p>"Y" documento particularmente relevante; la invención reivindicada no puede considerarse que implique una actividad inventiva cuando el documento se asocia a otro u otros documentos de la misma naturaleza, cuya combinación resulta evidente para un experto en la materia.</p> <p>"&" documento que forma parte de la misma familia de patentes.</p> |
|--|--|

Fecha en que se ha concluido efectivamente la búsqueda internacional. 28 Mayo 1999 (28.05.1999)

Fecha de expedición del informe de búsqueda internacional
F (2 JUN 1999) (0 2. 06. 99)

Nombre y dirección postal de la Administración encargada de la búsqueda internacional O.E.P.M.
C/Panamá 1, 28071 Madrid, España.
n° de fax +34 91 3495304

Funcionario autorizado
MARIA PAZ CORRAL
n° de teléfono + 34 91 3495524

INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL

Información relativa a miembros de familias de patentes

Solicitud internacional nº

PCT/ ES 99/00040

Documento de patente citado en el informe de búsqueda	Fecha de publicación	Miembro(s) de la familia de patentes	Fecha de publicación
EP 358827 A	21.03.1990	AU 22189/88 A	22.03.1990
		AU 616202 B	24.10.1991
		CA 1310945 A	01.12.1992
		US 4778666 A	18.10.1988